

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319510

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
G02F 1/1337

(21)Application number : 11-133653

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 14.05.1999

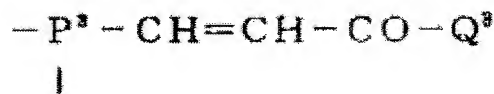
(72)Inventor : NATSUI TORU
NAKADA SHOICHI
MAKITA MINORU
KIMURA MASAYUKI
BESSHO NOBUO
KIMURA SHINICHI
TAKEUCHI YASUMASA

(54) LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT AND LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid crystal alignment agent capable of giving a liquid crystal alignment layer having an angle of pre-tilt produced by irradiation of radioactive rays without any rubbing treatment, by compounding plural kinds of compounds selected from a group comprising a specific polyimide, a polymer having a specified structure and a compound having a specified structure.

SOLUTION: This liquid crystal alignment agent contains at least two kinds of compounds selected from the group consisting of (A) a polyimide having a structure of the formula: $P1-CH=CH-CO-Q1$ (P1 and Q1 are each a divalent organic radical having one or more aromatic rings) in the main chain, (B) a polymer having at least one structure selected from a group of structures of the formulae: $P2-CH=CH-CO-Q2$ (P2 is a divalent organic radical having one or more aromatic rings; Q2 is a monovalent organic radical having one or more aromatic rings) and $P3-CH=CH-CO-Q3$ (P3 is a trivalent organic radical having one or more aromatic rings; Q3 is a monovalent organic radical having one or more aromatic rings), and (C) a compound having a structure of the formula: $P4-CH=CH-CO-Q4$ (P4 and Q4 are each a monovalent organic radical having one or more aromatic rings).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-319510
(P2000-319510A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1337	5 0 5	G 0 2 F 1/1337	5 0 5 4 J 0 0 2
	5 2 5		5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-133653

(22) 出願日 平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 夏井 亨

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 中田 正一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤および液晶配向処理方法

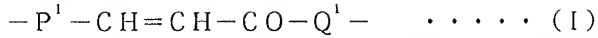
(57) 【要約】

【課題】 ラビング処理を行わず、無偏光あるいは直線偏光された放射線の照射によりプレチルト角を有する液晶配向膜を付与することが可能な液晶配向剤を提供する。

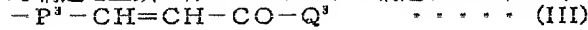
【解決手段】 放射線感応性基を有するポリイミドと放射線感応性基を有する、ポリイミド以外の重合体または化合物を含有する液晶配向剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(I)



ここで、 P^1 および Q^1 は同一もしくは異なり、芳香環を有する2価の有機基である、で表される構造を主鎖に有*



ここで、 P^3 は芳香環を含有する3価の有機基でありそして Q^3 は芳香環を含有する1価の有機基である、で表わされる構造よりなる群から選ばれる少なくとも1つの構造を有する重合体並びに (C) 下記一般式(IV) $P^4-CH=CH-CO-Q^4-\cdots\cdots(IV)$ ここで、 P^4 および Q^4 は同一もしくは異なり、芳香環を有する1価の有機基である、で表わされる構造を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも2種を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項2】 請求項1記載の液晶配向剤から得られた液晶配向膜に放射線を照射することを特徴とする液晶配向処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶配向剤および液晶配向処理方法に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、放射線の照射によって、プレチルト角を有する液晶配向能を付与することが可能な液晶配向剤および液晶配向処理方法に関する。

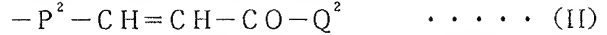
【0002】

【従来の技術】 従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90度以上連続的に捻れるようにしてなるTN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型液晶セルを有する液晶表示素子が知られている。

【0003】 前記液晶セルにおける液晶を配向させる手段には、基板表面に有機膜を形成し、次いでその有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方にこすることにより液晶配向能を付与する(ラビング処理を施す)方法、基板表面に酸化珪素を斜方蒸着する方法、ラングミュア・プロジェクト法(LB法)を用いて長鎖アルキル基を有する単分子膜を形成する方法などがあるが、処理する基板のサイズに制約があったり、液晶の配向均一性が不十分なため、工業的には処理時間や処理コストの面で有利なラビング処理による液晶の配向が一般的である。

【0004】 しかしながら、液晶の配向をラビング処理によって行くと、その工程中にはほこりが発生したり、静電気が発生しやすいという問題点がある。静電気が発生すると、配向膜表面にほこりが付着し、表示不良が発生する原因となり、またTFT(thin film transistor)素子を有する基板の場合、発生した静電気によってTFT素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因と

* するポリイミド、(B) 下記式(II)



ここで、 P^2 は芳香環を含有する2価の有機基でありそして Q^2 は芳香環を含有する1価の有機基である、で表わされる構造および下記式(III)



もなる。さらに、今後ますます高精彩化される液晶表示素子においては、画素の高密度化にともなう基板表面の凹凸のため、ラビング処理の均一性が問題になる。

【0005】 そこで、これらの問題を解決する為、ラビング処理を用いずに配向処理を行う方法、例えば基板表面に形成したポリビニルシンナメート、ポリ(4'-メタクリロイロキシカルコン)などの有機膜に直線偏光された紫外線を照射することにより液晶配向能を付与することが検討されている。しかしながら、320nm以上の長波長光からなる偏光紫外線に対する感度や液晶配向能の安定性および耐熱性が十分でないという問題がある。ここでいう感度とは液晶配向能を付与するのに必要な最小の紫外線照射エネルギー量であり、必要な最小の紫外線エネルギー量は、一般的には小さいことが望ましい。

【0006】 偏光紫外線に対する感度が十分でないという問題は工業的には処理時間や処理コストの面で不利であり、液晶配向能の安定性および耐熱性の問題は液晶表示素子として著しく表示品質を低下させることになる。

【0007】

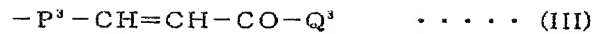
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、表示不良や素子破壊といった製品不良の原因となるラビング処理を不要とし、感度、液晶配向能の安定性および耐熱性に優れ、生産性にも優れている液晶配向膜の形成に用いられる液晶配向剤を提供することにある。

【0008】 本発明の他の目的は、前記液晶配向剤から得られた液晶配向膜に、放射線を照射することを特徴とする液晶配向処理方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0009】

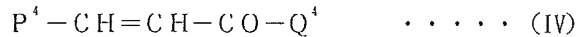
【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(A) 下記式(I) $-P^1-CH=CH-CO-Q^1-\cdots\cdots(I)$ ここで、 P^1 および Q^1 は同一もしくは異なり、芳香環を有する2価の有機基である、で表される構造(以下、特定構造1という)を主鎖に有するポリイミド(以下、「ポリイミド(A)」ともいう)、(B) 下記式(II) $-P^2-CH=CH-CO-Q^2-\cdots\cdots(II)$ ここで、 P^2 は芳香環を含有する2価の有機基でありそして Q^2 は芳香環を含有する1価の有機基である、で表わされる構造および下記式(III)

3



4

ここで、 P^3 は芳香環を含有する3価の有機基でありそして Q^3 は芳香環を含有する1価の有機基である、で表わされる構造よりなる群から選ばれる少なくとも1つの構造（以下、特定構造2という）を有する重合体（以下、「重合体（B）」ともいう）並びに（C）下記一般式（IV）



ここで、 P^4 および Q^4 は同一もしくは異なり、芳香環を有する1価の有機基である、で表わされる構造（以下、特定構造3という）を有する化合物（以下、「化合物（C）」ともいう）よりなる群から選ばれる少なくとも2種を含有することを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0010】また、本発明の上記目的および利点は、第2に、前記液晶配向剤から得られた液晶配向膜に放射線を照射することを特徴とする液晶配向処理方法によって達成される。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

液晶配向剤

本発明の液晶配向剤は、

- (i) ポリイミド（A）と重合体（B）
- (ii) ポリイミド（A）と化合物（C）
- (iii) 重合体（B）と化合物（C）並びに
- (iv) ポリイミド（A）と、重合体（B）および化合物（C）のいずれかを含有する。

【0012】さらに、(i)、(iii) および (iv) における好ましい状態としては、

(i-1) ポリイミド（A）と、ポリイミド以外の構造を有する重合体（B）

(iii-1) ポリイミド構造を有する重合体（B）と、ポリイミド以外の構造を有する重合体（B）および化合物（C）

(iv-1) ポリイミド（A）と、ポリイミド以外の構造を有する重合体（B）および化合物（C）の組み合わせを挙げることができる。

【0013】まず、上記(i)の状態について説明する。ポリイミド（A）において、該特定構造1は放射線に感応する構造である。ここでいう“感応”とは、放射線の照射を受けると、光励起反応によってエネルギー準位が高まり、次いでエネルギーを放出して安定状態に戻ることを意味する。前記式(I)において、 P^1 および Q^1 は同一もしくは異なり、芳香環を有する2価の有機基である。芳香環を含有する有機基は、好ましくは、炭素数6～20の有機基である。これらの有機基には、ハロゲン原子が含まれていてもよい。具体的には、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、4-ペンチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,4-ジフルオロ

フェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-ペンチルビフェニル基、4-オクチルビフェニル基、4-フルオロビフェニル基、3,4-ジフルオロビフェニル基、3,4,5-トリフルオロビフェニル基、4-オクチル-1-ナフチル基、5-ペンチル-1-ナフチル基、6-オクチル-2-ナフチル基、9-アントラセニル基、10-ペンチル-9-アントラセニル基などが挙げられる。

【0014】本発明で用いられるポリイミド（A）は、前記特定構造1を主鎖に有し、(イ) テトラカルボン酸二無水物と、(ロ) ジアミン化合物とを反応させ、中間体のポリアミック酸を経て得られる。かかるポリイミド（A）は、(イ) テトラカルボン酸二無水物成分と

(ロ) ジアミン成分の少なくとも一方の成分に、前記特定構造1を有する化合物が用いて製造される。また、前記ポリイミド（A）には、ポリアミック酸が完全にイミド化されていない、イミド化率の低いものも含まれる。

【0015】特定構造1を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3,3',4,4'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4',5,5'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、3,3',5,5'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテートおよび3,4'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテートなどが挙げられる。特定構造1を有するジアミン化合物としては、例えば3,3'-ジアミノカルコン、4,4'-ジアミノカルコン、3,4'-ジアミノカルコンおよび3',4'-ジアミノカルコンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0016】本発明において用いられるポリイミド（A）は、本発明の効果を損なわない程度に他のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミン化合物を併用して製造することができる。

【0017】他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水

物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0018】ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【0019】これらのうち、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0020】他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノ

フェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；

【0021】1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。

【0022】これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]

シ]ーオクタフルオロビフェニルが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0023】本発明において用いられるポリイミド

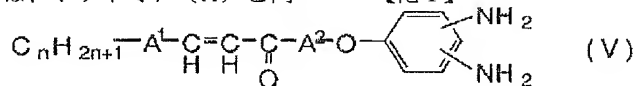
(A)は、前記(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分を重縮合させてポリアミック酸を得て、次いで必要に応じて脱水剤およびイミド化触媒の存在下で加熱して、イミド化することにより得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、通常60～300℃、好ましくは100～170℃である。反応温度が60℃未満では反応の進行が遅れ、また300℃を越えるとポリアミック酸の分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤及びイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常0～180℃、好ましくは60～150℃である。前記脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して1.6～20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5～10モルとするのが好ましい。このイミド化触媒、脱水剤の使用量によって、ポリイミド中のアミック酸残基の含有率を調整することができる。

【0024】本発明の液晶配向剤を構成する特定構造2を有する前記重合体(B)は、前記特定構造2を有する重合体であって、重合体の骨格には特に制限はない。

(1)ポリイミド、(2)ポリエステル、(3)ポリアミドおよび(4)ポリ(メタ)アクリレートから選ばれるものが好ましい。

【0025】特定構造2は、放射線に感応し、上記式(II)または上記式(III)で表わされる。式(II)においてP²は芳香環を有する2価の有機基でありそしてQ²は芳香環を有する1価の有機基である。また、式(III)において、P³は芳香環を有する3価の有機基でありそしてQ³は芳香環を有する1価の有機基である。これらの有機基としては、特定構造1について記述した有機基と同じ基および同じ骨格を持つ基が挙げられる。

【0026】前記ポリイミドは、ポリイミド(A)と同*



【0028】前記ポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物)と、(ニ)ジオール化合物とを反応させて得られる。かかるポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類と、(ニ)ジオール化合物の少なくとも一方の成分に、前記特定構造2を有する化合物を用いて製造

*様に、(イ)テトラカルボン酸二無水物と、(ロ)ジアミン化合物とを反応させ、中間体のポリアミック酸を経て得られる。かかるポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分の少なくとも一方の成分に、前記特定構造2を有する化合物を用いて製造される。また、前記ポリイミド(A)と同様に、重合体(B)がポリイミドである場合には、ポリアミック酸が完全にイミド化されていない、イミド化率の低いものも含まれる。特定構造2を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。特定構造2を有するジアミン化合物としては、例えば、2,3-ジアミノカルコン、2,4-ジアミノカルコン、3,4-ジアミノカルコン、3,5-ジアミノカルコン、4-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、下記式(V)で表される化合物などが挙げられる。

【0027】

【化1】

される。

【0029】特定構造2を有するジカルボン酸類としては、例えば、2,3-カルコンジカルボン酸、2,4-カルコンジカルボン酸、3,4-カルコンジカルボン酸、3,5-カルコンジカルボン酸、1-(4-カルコニルオキシ)-2,4-ベン

ゼンジカルボン酸、1-(4-カルコニルオキシ)-2,5-ベンゼンジカルボン酸、1-(4-カルコニルオキシ)-2,6-ベンゼンジカルボン酸および1-(4-カルコニルオキシ)-3,5-ベンゼンジカルボン酸それぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。特定構造2を有するジオール化合物としては、例えば2,3-ジヒドロキシカルコン、2,4-ジヒドロキシカルコン、3,4-ジヒドロキシカルコン、3,5-ジヒドロキシカルコン、1-(4-カルコニルオキシ)-2,4-ベンゼンジオール、1-(4-カルコニルオキシ)-2,5-ベンゼンジオール、1-(4-カルコニルオキシ)-2,6-ベンゼンジオールおよび1-(4-カルコニルオキシ)-3,5-ベンゼンジオールなどが挙げられる。これらのうち、1-(4-カルコニルオキシ)-3,5-ベンゼンジカルボン酸および1-(4-カルコニルオキシ)-3,5-ベンゼンジオールが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0030】上記ポリエステルは、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類および/またはジオール化合物を併用して製造することができる。

【0031】他のジカルボン酸類化合物としては、例えばシュウ酸、マロン酸、ジフルオロマロン酸、アルキルマロン酸、コハク酸、テトラフルオロコハク酸、アルキルコハク酸、(土)ーリンゴ酸、meso-酒石酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、アセチレンジカルボン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、メチルグルタル酸、グルタコン酸、アジピン酸、ジチオアジピン酸、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸、テトラメチルアジピン酸、メチレンアジピン酸、ムコン酸、ガラクトール酸、ピメリン酸、スベリン酸、パーフルオロスベリン酸、3,3,6,6-テトラメチルスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、パーフルオロセバシン酸、ブラシル酸、ドデシルジカルボン酸、トリデシルジカルボン酸、テトラデシルジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸；

【0032】シクロアルキルジカルボン酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,4-(ノルボルネン)ジカルボン酸、ビスシクロアルキルジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、スピロヘプタンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸；

【0033】フタル酸、イソフタル酸、ジチオイソフタル酸、メチルイソフタル酸、ジメチルイソフタル酸、クロロイソフタル酸、ジクロロイソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシフルオレンジカルボン酸、アントラゼンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニレ

ンジカルボン酸、ジメチルビフェニレンジカルボン酸、4,4'-p-テレフェニレンジカルボン酸、4,4'-p-クワレルフェニルジカルボン酸、ビベンジルジカルボン酸、アゾベンゼンジカルボン酸、ホモフタル酸、フェニレン二酢酸、フェニレンジプロピオン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジプロピオン酸、ビフェニル二酢酸、ビフェニルジプロピオン酸、3,3'-[4,4'-(メチレンジ-p-ビフェニレン)ジプロピオン酸、4,4'-ビベンジル二酢酸、3,3'-(4,4'-ビベンジル)ジプロピオン酸、オキシジ-p-フェニレン二酢酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0034】他のジオール化合物としては、例えばカテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール類；メチレンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルフィニルビスフェノール、スルフォニルビスフェノール、オキシビスフェノールなどのビスフェノール類が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

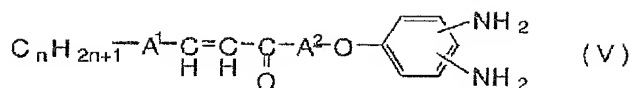
【0035】かかるポリエステルは、前記(ハ)ジカルボン酸類成分と(ニ)ジオール化合物成分とを、必要に応じて触媒存在下で加熱し重縮合させて得られる。ジカルボン酸とジオール化合物との重縮合の場合は、触媒として、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸、重金属の酸化物または塩、チタン、スズ、鉛などの有機金属化合物等が用いられる。ジカルボン酸エステルとジオール化合物との反応の場合は、触媒として、鉛、亜鉛、マンガン、カルシウム、コバルト、カドミウムなどの酢酸塩や炭酸塩化合物、金属マグネシウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ゲルマニウムなどの酸化物が用いられる。ジカルボン酸ハロゲン化物とジオール化合物との反応の場合は、触媒として、ビリジン、トリエチルアミンなどの塩基性触媒が用いられる。

【0036】前記ポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物)と、(ヘ)ジアミン化合物とを反応させて得られる。かかるポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類成分と(ヘ)ジアミン化合物成分の少なくとも一方の成分に、特定構造2を有する化合物を用いて製造される。

【0037】特定構造2を有するジカルボン酸類としては、先に挙げたジカルボン酸類(ハ)が用いられる。また、特定構造2を有するジアミン化合物としては、先に挙げたジアミン化合物(ロ)に加えて下記式(V)で表される化合物などが挙げられる。

【0038】

【化2】



(式中、 A^1 および A^2 は2価の芳香族基を表しそして n は1～10の整数を表す。)

【0039】これらのうち、上記式(V)で表される化合物が好ましい。上記式(V)中、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状のものがより好ましい。 A^1 および A^2 で表される2価の芳香族基としては、例えばフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、ビナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基；ピレン、クリセン、ナフタセンなどの多環芳香族化合物から水素原子2個を除いた有機基などが挙げられる。上記式(V)で表される化合物の具体例としては、4-イソプロピル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-アミル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-2-メチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-2,5ジメチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-2-メチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノベンゾイロキシ)カルコン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノベンゾイロキシ)カルコン、4-ペンチル-3'-(2,4-ジアミノベンゾイロキシ)カルコン、4-オクチル-3'-(2,4-ジアミノベンゾイロキシ)カルコンなどが挙げられ、中でも4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコンが特に好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0040】かかるポリアミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物を併用することができる。他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物としては、先に挙げた他のジカルボン酸類化合物及びジアミン化合物が用いられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0041】かかるポリアミドは、前記(ホ)ジカルボン酸成分と(ヘ)ジアミン成分とを、必要に応じて、パラトルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、などの酸性触媒存在下で重縮合させて得られる。

【0042】前記ポリ(メタ)アクリレートは、(ト)(メタ)アクリレート化合物を重合させて得られる。かかるポリ(メタ)アクリレートは、(ト)(メタ)アクリレート化合物に、特定構造2を有する化合物が用いられる。

【0043】特定構造2を有する(メタ)アクリレート化合物としては、4-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-フェニルカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-ペンチルカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-(4-ペンチルフェニル)カルコンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0044】本発明において用いられるポリ(メタ)アクリレートは、本発明の効果を損なわない程度に他の(メタ)アクリレート化合物を併用して製造することができる。他の(メタ)アクリレート化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 i -ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの脂肪族(メタ)アクリレート化合物；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート化合物；ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0045】かかるポリ(メタ)アクリレートは、前記(ト)(メタ)アクリレート化合物を、必要に応じて、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化化合物などの触媒存在下で重合して得られる。

【0046】次に、前記態様(ii)について説明する。ポリイミド(A)としては先に挙げたものと同じポリイミドを用いることができる。化合物(C)は前記一般式(IV)で示される放射線に感応する構造を有する化合物である。式(IV)中、 P^1 および Q^1 は、芳香環を含有する有機基であり、好ましくは、炭素数6～20の有機基である。これらの有機基には、ハロゲン原子が含まれていて

40

40

50

もよい。具体的には、フェニル基、4,4'-ビフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-ペンチルビフェニル基、4-オクチルビフェニル基、4-フルオロビフェニル基、3,4-ジフルオロビフェニル基、3,4,5-トリフルオロビフェニル基、4-オクチル-1-ナフチル基、5-ペンチル-1-ナフチル基、6-オクチル-2-ナフチル基、9-アントラセニル基、10-ペンチル-9-アントラセニル基などが挙げられる。これらは互いに同一でも異なってもよい。

【0047】最後に、前記態様(iii)および(iv)については、前記態様(i)と(ii)の説明から理解されよう。本発明における、ポリイミド(A)、重合体

(B)および化合物(C)の混合割合は、ポリイミド(A)を用いる場合には、ポリイミド(A)対重合体(B)および/または化合物(C)の混合重量比が、好ましくは1:0.8~0.001であり、より好ましくは1:0.3~0.01である。またポリイミド(A)を用いない場合には、重合体(B)対化合物(C)の混合重量比が、好ましくは1:0.8~0.001であり、より好ましくは1:0.3~0.01である。

【0048】溶剤

本発明の液晶配向剤は、前記の放射線に感応する有機化合物を含有する組成物の溶液から成る。この際用いられる溶剤としては、該組成物を溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はなく、単独または2種以上の溶剤を組み合わせ使用できる。

【0049】その他の添加剤

本発明の液晶配向剤は、プレチルト角の安定化および塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化性架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂などが使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピコート828、同152、エポキシノボラック180S(油化シェルエポキシ(株)製)などを挙げることができる。さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基触媒を添加することができる。

【0050】また、本発明の液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピ

ルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。さらに特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などを挙げることができる。

【0051】液晶配向膜

本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40~200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。塗膜の膜厚は、通常0.001~1μm、好ましくは0.005~0.5μmである。前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。前記透明導電膜としては、SnO₂からなるNES膜、In₂O₃-SnO₂からなるITO膜等を用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

【0052】次いで、前記塗膜に放射線を照射し、場合によってはさらに150~250℃の温度で加熱処理を行い、プレチルト角を有する液晶配向能を付与する。使用される放射線は、偏光されていても偏光されていなくてもよく、150nm~800nmの波長を有する紫外

線および可視光線を用いることができるが、320 nm～450 nmの波長を有する紫外線が特に好ましい。前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等が使用できる。

【0053】前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルター、回析格子などを前記光源と併用することにより得ることができるが、簡便には、偏光板としてパイレックスガラス製偏光板など320 nmより短い波長の紫外線を透過しないものを、前記光源とともに用いてもよい。偏光成分を有する紫外線を液晶配向膜に照射するには、前記光源から照射された光線を、液晶配向膜と光源の間に配置した偏光板や偏光子を通過させることで達成できる。偏光した光に代えて、偏光していない紫外線を斜めより照射しても、偏光した光を照射した場合と同様な効果を得ることができる。物体に斜めより照射された偏光していない紫外線は、比較的高い反射率を示す。この反射率は偏光成分により異なる。一般に、光の入射面内の偏光成分であるp成分に比べ、入射面に対して垂直な偏光成分であるs成分の反射率が高いという性質を持つ。このことは、反射率の低い偏光成分であるp成分が選択的に物体中に入射されることを意味する。

【0054】また、液晶配向膜へ照射する偏光成分を有する紫外線の偏光軸の方向、偏光成分を有する紫外線の角度および照射強度を変えて、液晶配向膜に複数回の偏光成分を有する紫外線を照射することで、液晶分子の配向方向とプレチルト角を制御することが可能である。

【0055】液晶表示素子

本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶表示素子は、前記液晶配向膜が形成された2枚の基板を、紫外線の照射により付与された配向方向の方位角方向が所定の角度となるように、間隙（セルギャップ）を介して対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の配向方向の方位角方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせることで、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された2枚の基板における、配向方向の方位角方向およびそれぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0056】前記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液

晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。またSTN型液晶セルの場合、前記液晶に、例えばコレステリルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメート等の強誘電性液晶も使用することができる。液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、又はH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【0057】本発明の液晶配向剤および液晶配向処理方法を用い、前記方法により液晶配向膜を形成すれば、表示不良や素子破壊といった製品不良の原因となるラビング処理を不要とし、感度、液晶配向能の安定性および耐熱性に優れた液晶配向膜を高い歩留まりで形成できる。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0059】合成例1（ポリイミド（A）の合成）

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物0.1モル（22.4 g）と3',4-ジアミノカルコン0.1モル（23.8 g）をN-メチル-2-ピロリドン400 gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリアミック酸65 gを得た。

イミド化反応

得られたポリアミック酸15.0 gにN-メチル-2-ピロリドン300 g、ピリジン8.2 g及び無水酢酸9.6 gを添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリイミド（A）（以下、「重合体（A-1）」という）11.5 gを得た。

【0060】合成例2（重合体（B）の合成）

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物0.1モル（22.4 g）、p-フェニレンジアミン0.05モル（5.4 g）および4-（3,5-ジアミノフェノキシ）カルコン0.05モル（16.5 g）をN-メチル-2-ピロリドン350 gに溶解させ、60℃で6時

間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、重合体(B) (以下、「重合体(B-1)」という) 43gを得た。

【0061】合成例3 (重合体(B)の合成)

ポリメタクリレート合成

4-メタクリロイロキシカルコン2.5gおよびアゾビスイソブチロニトリル20mgをジグライム7.5mlに溶解し、窒素雰囲気下60℃で10時間反応した。粘稠な反応混合物をメタノールに投入しポリマーを沈殿、乾燥させて、重合体(B) (以下、「重合体(B-2)」という) 2.5gを得た。

【0062】合成例4 (化合物(C)の合成)

4-ヒドロキシカルコン10.0gと酢酸ナトリウム10gを100mlの無水酢酸中、室温で3時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、沈殿物をろ別、水洗、真空乾燥し化合物(C) (以下、「化合物(C-1)」という) 9.6gを得た。

【0063】比較合成例1

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.42gとp-フェニレンジアミン10.81gをN-メチル-2-ピロリドン300gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリアミック酸(27.44g)を得た。

イミド化反応

得られたポリアミック酸20.00gにN-メチル-2-ピロリドン380g、ピリジン9.52g及び無水酢酸12.29gを添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、比較用ポリイミド(以下、「重合体(a-1)」という) 15.27gを得た。

【0064】参考例1

合成例1で得られた重合体(A-1)をγ-ブチロラクトンに溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この溶液を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の上に透明電極面に、膜厚が0.1μmになるようにスピンナーを用いて塗布し、180℃で1時間乾燥し薄膜を形成した。この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。次に、一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径17μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹

脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が逆平行となるように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶(メルク社製、ZLI-1565)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。

【0065】実施例1

合成例1で得られた重合体(A-1)と合成例3で得られた重合体(B-2)を、重量混合比が(B-2)/(A-1)=0.1となるように混合した後、比較例1と同様に基板上に薄膜を形成した。次いで基板面に形成した薄膜表面に紫外線を照射した。実施例1の紫外線照射ではHg-Xeランプを光源として、可視紫外偏光フィルターSPF-50C-32(シグマ光機製)により、365nmの波長を主とする320nmよりも短波長成分を含まない直線偏光を、基板法線方向から0.2J/cm²照射した。液晶配向膜を重ね合わせる向きをラビング方向の代わりに紫外線照射により付与された配向方向の方位角方向に従った以外は、比較例1と同様の方法で液晶表示素子を作製した。

【0066】実施例2

実施例1で用いた重合体(B-2)の代わりに合成例2で得られた重合体(B-1)を用いた以外は実施例1と同様に液晶表示素子を作製した。

【0067】実施例3

実施例1で用いた重合体(B-2)の代わりに合成例4で得られた化合物(C-1)を用いた以外は実施例1と同様に液晶表示素子を作製した。

【0068】実施例4

照射した紫外線エネルギーが0.5J/cm²である以外は実施例1と同様な方法で液晶表示素子を作製した。次に作製した液晶表示素子を150℃のクリーンオープン中で30分の加熱を行った後、室温に冷却した。

【0069】実施例5

実施例1と同様な方法で基板上に薄膜を形成し2回の紫外線照射(第1照射、第2照射)を行った。第1照射は基板法線方向から320nmよりも短波長成分を除いた偏光していない紫外線を照射した。320nmよりも短波長成分を除いた偏光していない紫外線は、前記光源と基板の間に短波長カットフィルターを配置することで得た。第1照射の照射エネルギーは0.2J/cm²とした。次いで行った第2照射は実施例1で行った紫外線照射と同様な方法で行い、実施例1と同様な方法で液晶表示素子を作製した。作製した液晶表示素子を150℃のクリーンオープン中で30分の加熱を行った後、室温に冷却した。

【0070】実施例6

実施例 5 における第 1 照射と第 2 照射の順番を入れ替えた以外は実施例 5 と同様な方法で液晶表示素子の作製、加熱および冷却を行った。

【0071】実施例 7

実施例 1 と同様な方法で基板上に薄膜を形成した後、2 回の紫外線照射を行った。照射光および基板の位置関係については、図 1 に示すような $x y z$ 座標を用いて説明する。図 1 に示すように紫外線の入射位置を原点にとり、基板面を $x y$ 平面、基板法線方向を z 軸とする。図中には、一入射光束のみを図示しているが、紫外線は、

【0072】図 1 に示すように、第 1 照射光 a は、 y 軸方向に偏光方向 $a\alpha$ を有する直線偏光光である。この第 1 照射光 a を基板 1 上の薄膜 2 に対して法線方向、即ち z 軸方向から 0.5 J/cm^2 照射した。

【0073】次に、図 2 に示すように、第 2 照射光 b を薄膜 2 面に対して入射角 $\theta = 60$ 度で 0.1 J/cm^2 照射した。尚、入射角とは光軸と基板法線とのなす角をいう。第 2 照射光 b は、第 1 照射光の偏光方向と直交する $x z$ 面内に偏光方向 $b\beta$ を有する。第 2 照射光の入射面も、第 1 照射光の偏光方向と直交する $x z$ 面にある。

【0074】液晶配向膜を重ね合わせる向きをラビング方向の代わりに紫外線照射により付与された配向方向の方位角方向に従った以外は、比較例 1 と同様な方法で液晶表示素子を作製した。

【0075】参考例 1 および実施例 1～7 で得られた液晶表示素子における液晶配向性は良好であった。電圧 5 *

* V を印可したところ、印可した電圧の ON-OFF に応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0076】参考例 1 および実施例 7 で得られた液晶表示素子中の液晶分子には、図 3 に示すような、セル全面にわたって均一なプレチルト角を有する配向を液晶分子に付与することができた。

【0077】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤を用いた液晶配向膜の形成方法によれば、従来のラビング処理の際に発生する静電気によるほこりの付着、TFT 素子の回路破壊が発生しないうえ、液晶配向の安定性および耐熱性にすぐれた液晶配向膜を高い歩留まりで形成できる。また、本発明の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜はプレチルト角を有する配向制御が容易であり面内均一性に優れているため、TN 型、STN 型等の表示用として用いた場合に高い表示品位を持つ液晶表示素子が得られ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、液晶テレビ等の表示装置に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

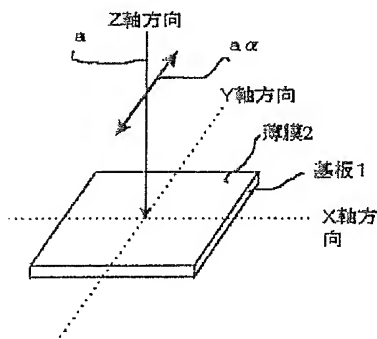
【図 1】実施例における光照射条件を示す概略斜視図である。

【図 2】実施例における光照射条件を示す概略斜視図である。

【図 3】液晶表示素子中で液晶分子が均一にプレチルト角を有して配向していることを示す液晶表示素子の断面図である。

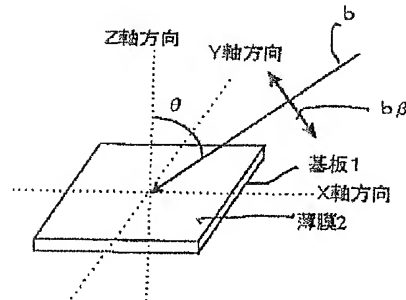
【図 1】

図 1



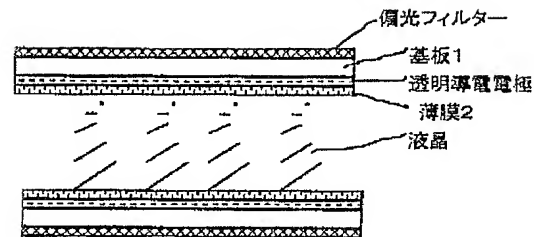
【図 2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 榎田 穰
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 木村 雅之
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 別所 信夫
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 木村 慎一
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 竹内 安正
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB08Y HB09Y HB10Y HC05
KA04 KA14 MB01 MB14
4J002 BG042 BG052 CF002 CF032
CL002 CL032 CM011 CM012
EH076 GQ00